PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11292537 A

(43) Date of publication of application: 26.10.99

(51) Int. CI

C01G 23/047

B01J 13/00

B01J 21/06

B01J 35/02

(21) Application number: 10116224

(71) Applicant:

MURATA MFG CO LTD

(22) Date of filing: 10.04.98

(72) Inventor:

OKABE KAZUMI

(54) PREPARATION OF TRANSPARENT TIO2 SOL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a transparent TiO2 sol that can be used while reflecting the color of a substrate on which the sol is applied when the substrate is a colored one.

SOLUTION: An organotitanium compd. is allowed to react with an org. ammonium compd. in a molar ratio of the org. ammonium compd. to the organotitanium compd. in

the range of 0.25-0.45 in the presence of water to hydrolyze the organotitanium compd. and the resultant product is heated at 80-100°C to prepare the objective transparent TiO2 sol. In other way, an organotitanium compd. is allowed to react with an org. ammonium compd. in a molar ratio of the org. ammonium compd. to the organotitanium compd. in the range of 0.46-1.00 in the presence of water to hydrolyze the organotitanium compd to prepare the objective transparent TiO2 sol.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-292537

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int. C1. 6	識別記号	FI	
C01G 23/047		C01G 23/047	
В01Ј 13/00		B01J 13/00	С
21/06		21/06	M
35/02		35/02	J
·		審査請求 未請求	求 請求項の数 6 FD (全7頁)
(21)出願番号	特願平10-116224	(71)出願人 000006	231
		株式会	社村田製作所
(22)出願日	平成10年(1998)4月10日	京都府	長岡京市天神二丁目26番10号
		(72)発明者 岡 部	参 省
		京都府	長岡京市天神2丁目26番10号 株式
		会社村	田製作所內
		(74)代理人 弁理士	岡田 全啓
•			

(54) 【発明の名称】 TiO2 透明ゾルの製造方法

(57)【要約】

【課題】 下地の基板が着色しているとき、その下地の色を反映させた使用が可能な TiO_i 透明ゾルの製造方法を提供する。

【解決手段】 有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が $0.25\sim0.45$ の範囲で有機チタン化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在下で反応させて有機チタン化合物を加水分解した後、 $80\sim100$ ℃の温度で加熱処理して TiO_i 透明ゾルを製造する。また、有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が $0.46\sim1.00$ の範囲で有機チタン化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在下で反応させて有機チタン化合物を加水分解して TiO_i 透明ゾルを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機アンモニウム化合物/有機チタン化 合物のモル比が0.25~0.45の範囲で有機チタン 化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在下で反応さ せて有機チタン化合物を加水分解した後、80~100 ℃の温度で加熱処理してTiO,透明ゾルを製造する、 TiO,透明ゾルの製造方法。

【請求項2】 有機アンモニウム化合物/有機チタン化 合物のモル比が 0. 46~1.00の範囲で有機チタン 化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在下で反応さ 10 せて有機チタン化合物を加水分解してTiO2透明ゾル を製造する、TiO₂透明ゾルの製造方法。

【請求項3】 水溶性の無機チタン化合物と塩基性化合 物を水の存在下で反応させてTi(OH)。を生成した 後、有機アンモニウム化合物/Ti (OH)。のモル比 が0.50~1.00の範囲で有機アンモニウム化合物 を加えて80~100℃の温度で加熱処理してTiO₂ 透明ゾルを製造する、TiO,透明ゾルの製造方法。

【請求項4】 前記塩基性化合物として、NaOH、L iOH、NH、OHまたはKOHが用いられる、請求項 20 3に記載のTiO,透明ゾルの製造方法。

【請求項5】 光化学反応用のTiO2透明ゾルを製造 する、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のTi O、透明ゾルの製造方法。

【請求項6】 前記有機チタン化合物として、(-Ti -O-A1-O-Ti-) の化学結合を有する複合アル コキシドが用いられ、アルミニウムをTiO2 結晶のチ タン席に置換型固溶させたTiO,透明ゾルであって、 アルミニウムのチタン席を占める席占有率が0.01% ~0.5%である光化学反応用のTiO,透明ゾルを製 30 造する、請求項1または請求項2に記載のTiO₂透明 ゾルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明はTiO。透明ゾル の製造方法に関し、特にたとえば、光触媒、光合成など の光化学反応を効率よく生じさせるための光化学反応用 のTiO₂透明ゾルの製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】代表的な光触媒用のTiO,ゾルの製造 40 方法としては、次の方法が挙げられる。

(1) Ti⁺⁺をOH⁻ と反応させて得られるTi (O H) 4 を500~800℃で焙焼して、TiO2 の微細 な粉体を得る。あるいは、Ti⁺⁺およびAl³⁺の混合溶 液をOH⁻ と反応させて得られるTi (OH)、および A I (OH)。の混合沈澱を500~800℃で焙焼し て、AllO。をドープしたTiO。の微細な粉体を得 る。そして、得られたTiO。の微細な粉体をHN O。、HCI、CH。COOHなどでpHを3程度にし ルを得る。 (2) 上述の(1) の方法と同様にして得られたTiO

。の微細な粉体をNH、OH、NaOHなどでpHを9 程度にした水溶液に強制的に分散させて調製を行い、T iO₂ ゾルを得る。

(3)上述の(1)の方法と同様にして得られたTiO 2 の微細な粉体を高分子系分散剤を用いて強制的に溶液 中に分散させて、TiO゚ゾルを得る。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】上述の従来の技術で得 られるTiO、ゾルの色は乳白色で不透明なものであ る。乳白色で不透明であるということは、分散している TiO₂ 粒子は光の波長よりも大きくなっていて入射光 線を遮るためである。すなわち、従来の方法では、赤色 の波長である700nmよりも大きな粒子径までにしか 分散されていないことを示している。したがって、これ らの方法で得られるTiO, ゾルを下地が着色された基 板に塗布した場合、下地の色を隠してしまい不都合が生 じてしまう。よって、光触媒用のTiO2ゾルを塗布す る基板の下地が着色物である場合においては、従来の方 法で得られたTiO, ゾルは使用不可能であるという致 命的な問題点が起こっている。すなわち、基板の下地が 着色物であっても使用可能な光触媒用のTiO2ゾルと しては、完全に無色透明であることが必要である。しか しながら、従来の方法では分散されたTiO2 粉体の粒 子径は700 n m が限度であるので、完全に無色透明な TiO₂ ゾルを調製することが不可能であることを示し ている。さらに、従来の方法においてAl,O。をドー プレたTiO₂の微細な粉体を用いる方法では、アルミ ニウム化合物が均一かつ充分にTiO。結晶のチタン席 に置換固溶せず、添加効果が示現しない問題点がある。 【0004】それゆえに、この発明の主たる目的は、下 地の基板が着色しているとき、その下地の色を反映させ

た使用が可能なTiO₂透明ゾルの製造方法を提供する ことである。この発明の他の目的は、下地の基板が着色 しているとき、その下地の色を反映させた使用が可能 で、かつ、アルミニウム化合物が均一かつ充分にTiO ぇ結晶のチタン席に置換固溶したTiO。 透明ゾルの製 造方法を提供することである。

[0005]

【課題を解決するための手段】この発明にかかるTiO 』透明ゾルの製造方法は、有機アンモニウム化合物/有 機チタン化合物のモル比が 0. 25~0. 45の範囲で 有機チタン化合物と有機アンモニウム化合物を水の存在 下で反応させて有機チタン化合物を加水分解した後、8 0~100℃の温度で加熱処理してTiO。透明ゾルを 製造する、TiO,透明ゾルの製造方法である。また、 この発明にかかるTiO、透明ゾルの製造方法は、有機 アンモニウム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0. た水溶液に強制的に分散させて調製を行い、 TiO_2 ゾ 50 46~1.00の範囲で有機チタン化合物と有機アンモ

4

ニウム化合物を水の存在下で反応させて有機チタン化合 物を加水分解してTiO、透明ゾルを製造する、TiO 透明ゾルの製造方法である。さらに、この発明にかか るTiO₁透明ゾルの製造方法は、水溶性の無機チタン 化合物と塩基性化合物を水の存在下で反応させてTi (OH) 、を生成した後、有機アンモニウム化合物/T i (OH), のモル比が 0.50~1.00の範囲で有 機アンモニウム化合物を加えて80~100℃の温度で 加熱処理してTiO、透明ゾルを製造する、TiO、透 明ゾルの製造方法である。この場合、塩基性化合物とし て、たとえば、NaOH、LiOH、NH, OHまたは KOHが用いられる。また、この発明にかかるTiO₂ 透明ゾルの製造方法では、たとえば、光化学反応用のT iO、透明ゾルを製造する。さらに、この発明にかかる TiO₂透明ゾルの製造方法では、たとえば、有機チタ ン化合物として、(-Ti-O-Al-O-Ti-)の 化学結合を有する複合アルコキシドが用いられ、アルミ ニウムをTiO, 結晶のチタン席に置換型固溶させたT iO2 透明ゾルであって、アルミニウムのチタン席を占 める席占有率が 0.01%~0.5%である光化学反応 20

用のTiO、透明ゾルを製造する。

【0006】超微細なTiOz結晶子を得るためには、 重縮合反応を経ることなく加水分解反応のみを非常に速 くかつ完全に進行させる必要がある。重縮合反応を経る ことなく、この加水分解反応を非常に速くかつ完全に進 行させるには、触媒が必要となってくる。この触媒の働 きをするのが有機アンモニウム化合物である。生成した TiO₂が微細であればあるほど凝集を起こす性質が強 く現れ、この凝集を防ぐために分散剤というものが必要 となってくるが、有機アンモニウム化合物がR、N⁺の 形で解離してカチオンタイプの分散剤の働きをも示して 凝集を防ぎ透明なTiO2 ゾルを生成させることにな る。加水分解反応触媒には、この発明に用いられる有機 アンモニウム化合物ばかりでなく、酸類も往々として用 いられる。しかしながら、加水分解反応触媒に酸類を用 いるとゾル溶液の p Hが低くなって、塗布する基板の下 地が侵されるなどの不都合なことが起こる場合がある。 また、酸類を用いた加水分解反応は、重縮合反応を伴う ため反応が進行すると共にゾルの粘度が非常に高くなっ て行き、時間経過と共にゲルに進展して行きポットライ 40 フないし可使時間が非常に短いという欠点を有してい る。それに対して、この発明のように有機アンモニウム 化合物を加水分解反応触媒として用いた場合は、重縮合 反応が殆ど起こらず加水分解反応が優先的に起こるの で、ゾル粘度の上昇が起こらず低粘度のまま存在しポッ トライフないし可使時間が非常に長いのが特徴である。 したがって、加水分解反応触媒としては酸類は不適当で あることは明白である。

【0007】有機アンモニウム化合物/有機チタン化合 触媒用のTiO, ゾルしか得られなかった。以上の結果物のモル比が0.25~0.45では、有機チタン化合 50 から、加水分解反応触媒の必要な量は有機アンモニウム

物を加水分解した直後の色は、半透明(有機アンモニウ ム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0. 45の場 合) ~乳白色(有機アンモニウム化合物/有機チタン化 合物のモル比が 0.25の場合)である。これは、加水 分解反応触媒量が室温において加水分解反応を迅速かつ 完全に進行させるための量よりも不足していることによ るものである。そのため、この場合は、反応を促進させ るために加熱処理(80~100℃)を行うことによ り、反応を完結させ、完全に透明な光触媒用のTiO₂ ゾルを得るようにしている。有機アンモニウム化合物/ 有機チタン化合物のモル比が 0.25の場合は、完全に 透明な光触媒用のTiO,ゾルを得るための加熱処理時 間が4.5時間必要であるのに対して、有機アンモニウ ム化合物/有機チタン化合物のモル比が 0. 45の場合 は、完全に透明な光触媒用のTiO, ゾルを得るための 加熱処理時間は20分であった。この結果から見て判る ように、加水分解反応触媒量が非常に重要であることが 明らかである。有機アンモニウム化合物/有機チタン化 合物のモル比が0.25未満になると加熱処理時間を長 くしても完全に透明な光触媒用のTiO, ゾルを得るこ とが不可能で、半透明な光触媒用のTiO2 ゾルしか得 られなかった。一方、有機アンモニウム化合物/有機チ タン化合物のモル比が 0. 46以上になると、加水分解 反応を室温でも完全に進行するに足るため完全に透明な 光触媒用のTiO2 ゾルを得ることが可能となってい る。以上の結果から考えて、加水分解反応触媒の必要な 量は、加熱処理を行って完全に透明な光触媒用のTiO がルを得ることが可能な場合も含めて、有機アンモニ ウム化合物/有機チタン化合物のモル比で0.25以上 あれば、完全に透明な光触媒用のTiO。ゾルを得るこ とが可能であることが明白である。

【0008】Ti (OH),→TiO2 +2H2 Oの加 水分解反応は、単に加水分解反応触媒を添加しただけで は室温条件で起こらず、80~100℃の加温状態でな いと起こらない。その加水分解反応は、Ti(OR)、 +2H₂O→TiO₂+4ROH{Rはアルキル基を示 す。}よりも反応が起こり難いので、必然的に加水分解 反応触媒も多く必要とする。そのため、有機アンモニウ ム化合物/Ti(OH),のモル比は、Ti(OH), の代わりにTiアルコキシドなどの有機チタン化合物を 用いる場合の有機アンモニウム化合物/有機チタン化合 物のモル比よりも高くなる。有機アンモニウム化合物/ Ti (OH) のモル比が0.50未満0.40以上で は、完全に透明なTiO、ゾルを得るための時間がかか り過ぎて実用的でない。また、有機アンモニウム化合物 /Ti (OH) 。 のモル比が 0. 4 0未満では、加水分 解反応の加熱処理時間を長くかけても完全に透明な光触 媒用のTiO2 ゾルを得ることが不可能で、半透明な光 触媒用のTiO, ゾルしか得られなかった。以上の結果

6

化合物/Ti(OH)。のモル比で0.50以上であれば、完全に透明な光触媒用の/TiO。 ゾルを得ることが可能であることが明白である。

【0009】一般的に、Ti⁴⁺とAl³⁺の混合溶液にア ルカリの沈澱剤を添加して沈澱を生成させたのでは、T i ¹ とAl³ が沈澱を生成するpHが違うので、沈澱が 落ちるpHが低いTi⁺⁺から沈澱し、続いてpHの高い ところで沈澱が落ちるAl³+が沈澱する。そのため、一 般的な方法では、チタンとアルミニウムの混合沈澱とな っており、目的の (-Ti-O-Al-O-Ti-)の 10 化学結合を有するものが得られない。それに対して、こ の発明の方法では、たとえば、Tiーアルコキシド、A 1-アルコキシドを用いて溶剤中のわずかに含まれてい る水分によって部分加水分解および低い重合反応が還流 させている間に起こり、(-Ti-O-Al-O-Ti -) の化学結合を有する複合アルコキシドを合成させる ことを可能としている。そして、この発明のように、そ のような複合アルコキシドを有機チタン化合物として用 い、アルミニウムをTiOz結晶のチタン席に置換型固 溶させたTiO₂透明ゾルであって、アルミニウムのチ 20 タン席を占める席占有率が0.01%~0.5%である 光化学反応用のTiO2透明ゾルを製造することによっ て、アルミニウム化合物が均一かつ充分にTiO2結晶 のチタン席に置換固溶したTiO2透明ゾルが得られ

【0010】この発明に用いられる有機アンモニウム化合物としては、(RR¹R²R³)N'X'、(RR¹R²N'N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X'、(RR¹N'X')) H2、 R²、 R³ はアルキル基を示し、X'はOH'を示す。R、R¹、 R²、 R³ の炭素数は4種類共同じでも、また4種類共炭素数は異なってもよい。}の一般式で示されるものがある。有機アンモニウム化合物としては、(CH3N、N'OH'、(C2 H5)、N'OH'、(C3 H7)、 N'OH'、(C4 H8)、 H2、 N'OH'、(C4 H8)、 H2、 N'OH'、(C4 H8)、 H3、 N'OH'、(C4 H8)、 H4、 N'OH'、 H4 N'OH' H4 N'OH' H4 N'OH' H4 N'OH' H4 N'OH' H4 N'OH' H4

【0011】この発明に用いられる有機Ti化合物としては、一般的なTi(OR)。 {RはTルキル基を表し、 C_n H_{2n+1} で示される} Tルコキシドが挙げられ、Ti(OMe)。 {OMe はメトキシ基を表す}、Ti(OE t)。 {OE t はエトキシ基を表す}、Ti(O P r ")。 {OP r " はノルマルプロポキシ基を表す}、Ti(OP r ")。 {OP r " はイソプロポキシ基を表す}、Ti(OB u ")。 {OB u " はノルマルブトキシ基を表す}、Ti(OB u " 。 OB u " は第2級ブトキシ基を表す}、OB u " 。 OB u

【OBu^{**}^{*} は第3級ブトキシ基を表す】などを代表 例として列挙できるが、これらのアルコキシドに限定さ れない。また、有機Ti化合物としては、Ti (OR) 4-。 (acac)。として表されるもので、上記のOR の一部をacacで置き換えたアルコキシドも使用が可 能である。さらに、有機Ti化合物としては、Ti(O R) 4- 。 (RCOO) 。 として表されるもので、上記の ORの一部を脂肪酸(脂肪酸には飽和脂肪酸、不飽和脂 肪酸も含む)に置き換えたアルコキシドも使用が可能で ある。また、有機Ti化合物としては、Ti(OR) 4-。(alkanolamine)。として表されるも ので、上記のORの一部をalkanolamine (アルカノールアミン) に置き換えたアルコキシドの使 用も可能である。alkanolamineとしては、 TEA(トリエタノールアミン)、DEA(ジエタノー ルアミン)、MEA(モノエタノールアミン)が代表例 として列挙できるが、これらのalkanolamin eに限定されない。

【0012】この発明に用いられる無機チタン化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_5$ 、 $TiO(NO_3)_2$ 、 $Ti(SO_4)_2$ 、 $TiONO_3$ 、 $TiOSO_4$ が列挙され、これらの単独あるいは複数の組合せ使用が可能である。

【0013】この発明に用いられTi(OH)。を生成させるための塩基性化合物としては、NaOH、LiOH、NH。OH、KOHが代表例として列挙されるが、これらに限定されない。

【0014】この発明に用いられるAIアルコキシドと しては、一般的なAI (OR)。 {Rはアルキル基を表 し、C_n H_{2n+1}で示される} アルコキシドが挙げられ、 Al (OBu")。 {OBu" はノルマルブトキシ基を 表す}、Al (OBu**°)。 {OBu**° は第2級ブ トキシ基を表す }、Al (OBu^{tort}) 3 {OBu^{tort} は第3級ブトキシ基を表す 、Al (OPr)。 {O Prⁿ はノルマルプロポキシ基を表す}、Al (OPr ') ₃ {OP r ' はイソプロポキシ基を表す}、A1 (OEt)。{OEtはエトキシ基を表す}、Al(O Me)。{OMeはメトキシ基を表す}などを代表例と して列挙できるが、これらのアルコキシドに限定されな 40 い。また、A I アルコキシドとしては、A I (OR) 3-a (acac)。として表されるもので、上記のOR の一部をacacで置換したアルコキシドについても使 用が可能である。

【0015】この発明の上述の目的、その他の目的、特 徴および利点は、以下の発明の実施の形態の詳細な説明 から一層明らかとなろう。

[0016]

【発明の実施の形態】 (実施例1) T i (O P r ') (O P r ') はイソプロポキシ基を表す (C H O H) (N O H) (M e はメチル基を

表す}を表1に示す比率になるように正確に各々を分取 して丸底フラスコに入れ、高速攪拌を行い加水分解反応 を室温で実施して、TiO₂ゾルを生成した。加水分解 反応後、100℃に加温されたオイルバスに加水分解生 成物(TiO₂ ゾル)を含む丸底フラスコをセットして 加熱処理を行った。表 2 には、加水分解後および加熱処 理後のTiOxゾルの状態を示す。

[0017]

【表1】

試料番号	各成分のモル比			
政科會写	Ti (OPr') 4	C ₃ H ₇ OH	H ₂ O	(Me) NOH
1	1.00	2.00	160	1. 00
2	1.00	2.00	160	0.75
3	1.00	2, 00	160	0.50
4	1. 00	2.00	160	0.46
5	1. 00	2.00	160	0.45
6	1.00	2, 00	160	0. 25
· 7	1. 00	2, 00	160	0.20

[0018]

【表2】

5424=F.P.	TiO: ゾルの状態			
試料番号	加水分解後	加熱処理後		
1	透明	透明		
2	透明	透明		
3	透明	透明		
4	透明	透明		
5	半透明	透明(20分後)		
6	不透明	透明 (4.5時間後)		
7	不透明	半透明(10時間後)		

【0019】表1および表2に示す実験結果を見てわか るように、有機アンモニウム化合物/有機チタン化合物 のモル比が 0. 45~0. 46の所に、加水分解反応で 生成されたTiO。ゾルの透明・半透明になる点が存在 することが明らかになった。また、加熱処理後のTiO , ゾルの透明・半透明になる点が、有機アンモニウム化 合物/有機チタン化合物のモル比で0.25~0.20 の所に存在することも明らかになった。

【0020】 (実験例2) 次に、Ti (OH), - (M 40 e) NOH系についても加熱加水分解反応後に得られ るTiO、ゾルの透明・半透明に与える有機アンモニウ ム化合物/Ti(OH)、のモル比の影響を見る実験を 行った。この実験では、まず、TiCl, にNH, OH を加えて溶液のpHを8にしてTi(OH),の沈澱を 合成した。そして、得られたTi(OH),の沈澱を純 水で繰り返して洗浄しC1⁻ を除いた。それから、精製 したTi(OH),の沈澱、H,Oおよび(Me),N OH {Meはメチル基を表す}を表3に示す比率になる

加温したオイルバスにセットして加熱加水分解反応を行 って、TiO1ゾルを得た。得られたTiO1ゾルの状 20 態を表 4 に示す。

[0021]

【表3】

試料番号	各成分のモル比			
政府银行	Ti (OH) .	H ₂ O	(Me), NOH	
1 1	1.00	85.0	1.00	
1 2	1.00	85.0	0.75	
1 3	1.00	85.0	0.50	
1 4	1.00	85.0	0.45	
1 5	1.00	85.0	0.40	

[0022]

【表 4】

試料番号	加熱処理後のTiO: ゾルの状態
1 1	透明 (20分後)
1 2	透明 (1.5時間後)
1 3	透明(5時間後)
1 4	半透明(10時間後)
1 5	不透明(10時間後)

【0023】表3および表4に示す実験結果を見てわか るように、有機アンモニウム化合物/Ti(OH)。の モル比が 0.50~0.45の所に、加熱加水分解反応 後のTiO, ゾルの透明・半透明になる点が存在するこ とが明らかになった。また、有機アンモニウム化合物/ Ti (OH), のモル比が 0. 45以下になると、10 時間加熱加水分解反応を行っても、得られるTiO₂ゾ ように丸底フラスコに入れ、丸底フラスコを100℃に 50 ルは依然として不透明であって、実際には使用不可能な

光触媒用のTiO, ゾルしか得られない。

【0024】 (比較例1) 出発原料として標準光触媒で あるp-25 (日本エアロジル社製)のTiO2粉末を 純水に3wt%になるように加え、さらに、(Me), NOH {Meはメチル基を表す}を(Me)、NOH/ TiО, のモル比が1.00になるように加えて、実施 例2と同じく100℃で加熱処理を行って、TiO₂ ゾ ルを得た。その結果を表5に示す。

[0025]

【表 5 】

加熱処理時間(時間)	TiO2 ゾルの状態
2	不透明
5	不透明
1 0	不透明
1 5	不透明

【0026】表5に示す実験結果を見てわかるように、 この発明の方法では容易に透明な光触媒用のTiO。ゾ ルを得ることが可能な条件でも、従来(比較例1)の方 20 法においては、15時間の加熱分散処理を実施しても、

全く不透明な状態になっており、透明な光触媒用のTi O、ゾルを得ることが不可能であることが明白になっ

【0027】 (実施例3) Ti (OPr'), {OPr ゛はイソプロポキシ基を表す}とAl(OPr゚)。を Al/Tiのモル比が0.00200/1.000の比 率で混合した混合アルコキシド溶液にMeOC。 H、O H {MeOはメトキシ基を表す}を加えて115℃で反 応を行い、アルコール交換反応で生成するC。H, OH 10 を蒸留で留去して、複合アルコキシド溶液を得た。得ら れた複合アルコキシド、C₃ H₇ OH、H₂ Oおよび (Me)、NOH {Meはメチル基を表す}を表6に示 す比率になるように正確に各々を分取して丸底フラスコ に入れ、高速攪拌を行い加水分解反応を室温で実施し て、TiO1ゾルを生成した。加水分解反応後、100 ℃に加温されたオイルバスに加水分解生成物 (TiO₂) ゾル)を含む丸底フラスコをセットして加熱処理を行っ た。表7には、加水分解後および加熱処理後のTiO ゾルの状態を示す。

[0028]

【表 6】

SAWISE E.	各成分のモル比			
試料番号	複合アルコキシド	C: H: OH	H ₂ O	(Me) NOH
2 1	1.00	2. 00	160	1.00
2 2	1. 00	2. 00	160	0.75
2 3	1. 00	2. 00	160	0.50
2 4	1.00	2.00	160	0.46
2 5	1. 00	2.00	160	0.45
2 6	1. 00	2. 00	160	0. 25
2 7	1.00	2.00	160	0. 20

[0029]

【表7】

	77.4		
試料番号	TiO: ゾルの伏憩		
	加水分解後	加熱処理後	
2 1	透明	透明	
2 2	透明	透明	
2 3	透明	透明	
2 4	透明	透明	
2 5	半透明	透明 (20分後)	
2 6	不透明	透明(4,5時間後)	
2 7	不透明	半透明(10時間後)	

【0030】表6および表7に示す実験結果を見てわか るように、有機アンモニウム化合物/複合アルコキシド のモル比が0.45~0.46の所に、加水分解反応で 50 えて、実施例3と同じく100℃で加熱処理を行って、

生成されたTiO₂ ゾルの透明・半透明になる点が存在 することが明らかになった。また、加熱処理後のTiO 2 ゾルの透明・半透明になる点が、有機アンモニウム化 合物/複合アルコキシドのモル比で0.25~0.20 の所に存在することも明らかになった。

【0031】 (比較例2) 出発原料として実施例3と同 40 じ比率を有する組成になるように、TiCl、およびA 1Cl₃の混合水溶液にNaOHを加えてpHを8にし TTi(OH)、およびAl(OH)。 の混合沈澱を合 成し、得られた混合沈澱を純水で繰り返し洗浄してから 粉末を精製した。精製した粉末を500℃で2時間仮焼 を行い、AIをドープしたTiO、粉末を得た。得られ た粉体をサンドミルで粉砕を行い微粉末とした。粉砕仮 焼粉末を純水に3wt%になるように加え、さらに、

(Me) NOH {Meはメチル基を表す}を (Me) 、NOH/TiO₂のモル比が1.00になるように加 11

TiO₂ ゾルを得た。その結果を表8に示す。この場合、Ti、Alが存在しているだけで置換固溶という点に関しては無視した実験をしている。

[0032]

【表8】

加熱処理時間(時間)	TiO2 ゾルの状態
2	不透明
5	不透明
1 0	不透明
1 5	不透明

【0033】表8に示す実験結果を見てわかるように、この発明の方法では容易に透明な光触媒用のTiO。ゾ

12

ルを得ることが可能な条件でも、従来(比較例 2)の方法においては、15時間の加熱分散処理を実施しても、全く不透明な状態になっており、透明な光触媒用のTiO₂ ゾルを得ることが不可能であることが明白になった。

[0034]

【発明の効果】この発明によれば、下地の基板が着色しているとき、その下地の色を反映させた使用が可能なTiO2透明ゾルを製造することができる。また、この発明によれば、下地の基板が着色しているとき、その下地の色を反映させた使用が可能で、かつ、アルミニウム化合物が均一かつ充分にTiO2結晶のチタン席に置換固溶したTiO2透明ゾルを製造することができる。